



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 21 011 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 07 C 251/40**  
C 07 C 251/44  
C 07 C 249/04  
// B01J 29/89,21/06

②① Aktenzeichen: 195 21 011.5  
②② Anmeldetag: 8. 6. 95  
④③ Offenlegungstag: 21. 12. 95

DE 195 21 011 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
09.06.94 IT MI94A001208

⑦① Anmelder:  
Enichem S.p.A., Mailand/Milano, IT

⑦④ Vertreter:  
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦② Erfinder:  
Mantegazza, Maria Angela, Monza, Mailand/Milano,  
IT; Petrini, Guido, Galliate, IT

⑤④ Katalytisches Verfahren zur Erzeugung von Oximen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Oximen, welches die Ammoximation einer Carbonylverbindung ausgewählt aus Acetophenon und Cyclododecanon mit  $H_2O_2$  und  $NH_3$  in Gegenwart eines Katalysators auf Basis von Silizium, Titan und Sauerstoff und eines Co-Katalysators, bestehend aus amorphem Siliziumdioxid, umfaßt.

DE 195 21 011 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein katalytisches Verfahren zur Erzeugung von Oximen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein katalytisches Verfahren zur Erzeugung von Oximen durch Reaktion in flüssiger Phase einer Carbonylverbindung, ausgewählt aus Acetophenon und Cyclododecanon mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Die europäischen Patente 208 311, 267 362, 299 430 und insbesondere das US-Patent 4 794 198 beschreiben die Herstellung von Oximen aus den entsprechenden Carbonylverbindungen, beispielsweise Cyclohexanon, durch Reaktion mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators auf Basis von Silizium, Titan und Sauerstoff. Während die Herstellung des Oxims, abgeleitet vom Cyclohexanon, befriedigende Ergebnisse lieferte, insbesondere in bezug auf Wasserstoffperoxid, sind im Falle anderer Ketone, wie Acetophenon oder Cyclododecanon, die Ausbeuten und Umwandlungen entscheidend weniger günstig.

Die Anmelderin hat nun gefunden, daß es möglich ist, die Ausbeuten und Umwandlungen bei der Synthese von Oximen, ausgehend von Acetophenon und Cyclododecanon, zu steigern, wenn ein Co-Katalysator bestehend aus amorphem Siliziumdioxid, zusätzlich zu dem üblichen Katalysator verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Erzeugung von Oximen, welches die Ammoximation einer Carbonylverbindung, ausgewählt aus Acetophenon und Cyclododecanon, mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$  in Gegenwart eines Katalysators auf Basis von Silizium, Titan und Sauerstoff und eines Co-Katalysators bestehend aus amorphem Siliziumdioxid umfaßt.

Die Reaktion wird bei einer Temperatur zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, unter den Werten des autogenen Drucks oder höher, beispielsweise bis zu 5 bar, durchgeführt.

Die Reaktionszeiten liegen zwischen 1 und 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 5 Stunden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird die Ammoximationsreaktion in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel durchgeführt. Diese Lösungsmittel, welche entweder in Wasser löslich oder unlöslich sein können, sind unter den Reaktionsbedingungen gegenüber der Wirkung von Wasserstoffperoxid beständig und sind gute Lösungsmittel im Hinblick auf die erzeugten Oxime. Das Verhältnis zwischen Lösungsmittel und Carbonylverbindung ist im allgemeinen zwischen 2,5 und 10 Gew.-%.

Beispiele geeigneter Lösungsmittel für das Verfahren der vorliegenden Erfindung sind tertiäre Alkohole wie tert-Butyl- oder tert-Amylalkohole oder  $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ -aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Butanol und Cyclohexanol. Andere Lösungsmittel können ausgewählt sein aus  $\text{C}_3$ – $\text{C}_8$ -aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Hexan, Benzol, Toluol, Xylole, Chlorbenzol, deren Gemische, usw.

Die Ammoximationsreaktion kann indifferent entweder halbkontinuierlich (nur mit kontinuierlicher Einspeisung des Wasserstoffperoxids) oder kontinuierlich (mit kontinuierlicher Einspeisung aller Reaktionsteilnehmer) sein. Es ist auch vorzuziehen, mit einem Molverhältnis  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Carbonylverbindung zwischen 0,1 und 2 oder insbesondere zwischen 0,4 und 1,2 zu arbeiten.

Der Ammoniak kann der Reaktion entweder in einer

Gasphase oder in einer wäßrigen Lösung zugeführt werden. In beiden Fällen ist die Konzentration des Ammoniaks in dem flüssigen Reaktionsmedium zwischen 0,5 und 15%, vorzugsweise zwischen 2 und 10 Gew.-%.

Das bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendete katalytische System besteht aus dem primären Katalysator auf Basis von Silizium, Titan und Sauerstoff und einem Co-Katalysator bestehend aus amorphem Siliziumdioxid.

Als Katalysator kann Titansilicalit, dessen Herstellung beispielsweise in dem US-Patent 4 410 501 beschrieben ist, oder die gemischten Oxide  $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$ , beschrieben im europäischen Patent 347 926, verwendet werden.

Amorphes Siliziumdioxid mit einem Oberflächenbereich zwischen 100 und 700  $\text{m}^2/\text{g}$  kann als Co-Katalysator verwendet werden.

Um eine wirksame Dispersion des Katalysators in dem flüssigen Medium zu gewährleisten, ist es bevorzugt, mit Konzentrationen zwischen 1 und 15%, vorzugsweise zwischen 1 und 6 Gew.-%, zu arbeiten, während das Gewichtsverhältnis Katalysator/Co-Katalysator zwischen 0,5 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 5, variieren kann.

Der Katalysator ist in dem Reaktionsmedium in Form von Kristallen, wie sie von der Synthese erhalten werden, oder in Mikrokügelchen mit Teilchenausdehnungen zwischen 5 und 100 Mikrometern dispergiert. Der Co-Katalysator wird in Pulverform oder als Mikrokügelchen mit der gleichen Teilchengrößenverteilung wie der Katalysator verwendet.

Die folgenden Beispiele, welche erläuternd und nicht beschränkend sind, sollen zum besseren Verständnis der Erfindung beitragen und deren Ausführung ermöglichen.

## BEISPIEL 1

1,5 g eines Katalysators, bestehend aus Titansilicalit in mikrosphäroidaler Form mit Durchmessern zwischen 5 und 100 Mikrometern, hergestellt nach Beispiel 1 von US-Patent Nr. 4 701 428, 3 g GRACE 360-Siliziumdioxid, 13  $\text{cm}^3$  wäßriges Ammoniak (bei 30 Gew.-%), 37  $\text{cm}^3$  tert-Butanol und 12,02 g Acetophenon wurden unter einer inerten Atmosphäre in einen ummantelten Glasreaktor, der mit einem magnetischen Rührer ausgestattet war, eingefüllt.

Die Suspension wurde auf 80 °C gebracht und 5,92 g verdünntes  $\text{H}_2\text{O}_2$  (bei etwa 30 Gew.-%) wurden unter Rühren in 2,5 Stunden eingespeist. Am Ende der Reaktion wurde die Suspension filtriert und es war eine 33%ige Umwandlung des Ketons mit einer Selektivität für Oxim von mehr als 99%. Die Ausbeute an Wasserstoffperoxid betrug 64,5%.

## BEISPIEL 2 (Vergleich)

Beispiel 1 wurde wiederholt ohne Zusatz von Siliziumdioxid. Am Ende der Reaktion war die Umwandlung des Acetophenons 26,2% mit einer Selektivität für Oxim von mehr als 99%. Die Ausbeute an Wasserstoffperoxid betrug 53%.

## BEISPIEL 3

1,5 g des gleichen Katalysators, 1,5 g GRACE 360-Siliziumdioxid, 13  $\text{cm}^3$  wäßriges Ammoniak (bei 30 Gew.-%), 37  $\text{cm}^3$  tert-Butanol und 11,91 g Acetophe-

non wurden in den Reaktor des Beispiels 1 eingespeist.

Die Suspension wurde auf 80°C gebracht und 11,15 g verdünntes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (bei etwa 30 Gew.-%) wurden unter Rühren während 2,5 Stunden eingespeist. Am Ende der Reaktion wurde die Suspension filtriert und es zeigte sich eine 37,7%ige Umwandlung des Acetophenons mit einer Selektivität für Oxim von mehr als 99%. Die Ausbeute an Wasserstoffperoxid betrug 39,3%.

Der gleiche Test wurde wiederholt ohne Zusatz von Siliziumdioxid und ergab eine Umwandlung des Acetophenons von 32,7% und eine Ausbeute an Wasserstoffperoxid von 33,4%.

#### BEISPIEL 4

1,5 g des gleichen Katalysators, 1,5 g GRACE 360-Siliziumdioxid, 13 cm<sup>3</sup> wäßriges Ammoniak (bei 30 Gew.-%), 37 cm<sup>3</sup> tert-Butanol und 12 g Acetophenon wurden in den Reaktor des Beispiels 1 eingespeist. Die Suspension wurde auf 80°C gebracht und 11,12 g verdünntes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (etwa 30 Gew.-%) wurden unter Rühren während 5 Stunden eingespeist. Am Ende der Reaktion wurde die Suspension filtriert und es zeigte sich eine Umwandlung des Acetophenons von 55,4% mit einer Selektivität zu Oxim von mehr als 99%. Die Ausbeute des Wasserstoffperoxids betrug 57,6%.

Der gleiche Test wurde wiederholt ohne Zusatz von Siliziumdioxid und ergab eine Umwandlung des Acetophenons von 50,7% und eine Ausbeute des Wasserstoffperoxids von 53,1%.

#### BEISPIEL 5

1,5 g des gleichen Katalysators, 1,5 g GRACE 360-Siliziumdioxid, 10 cm<sup>3</sup> wäßriges Ammoniak (bei 30 Gew.-%), 50 cm<sup>3</sup> tert-Butanol und 6 g Cyclododecanon wurden in den Reaktor des Beispiels 1 eingespeist.

Bei 80 °C wurden 4,14 g verdünntes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (bei etwa 32,5%) während 8 Stunden eingespeist. Es wurde eine 85,5%ige Umwandlung des Cyclododecanons mit einer Selektivität zu Oxim von mehr als 99% beobachtet. Die Ausbeute an Wasserstoffperoxid betrug 71,4%.

Der gleiche Test wurde wiederholt ohne Zusatz von Siliziumdioxid und ergab eine Umwandlung des Cyclododecanons von 76,6% und eine Ausbeute an Wasserstoffperoxid von 65,8%.

#### BEISPIEL 6

Beispiel 5 wurde wiederholt unter Zugabe von 1,5 g AKZO F7-Siliziumdioxid zu dem Katalysator.

Die Umwandlung des Cyclododecanons betrug 85,2% mit einer Selektivität zu Oxim von mehr als 99%. Die Ausbeute an Wasserstoffperoxid betrug 72,3%.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Oximen, das die Ammoximation einer Carbonylverbindung ausgewählt aus Acetophenon und Cyclododecanon mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> in Gegenwart eines Katalysators auf Basis von Silizium, Titan und Sauerstoff und eines Co-Katalysators bestehend aus amorphem Siliziumdioxid umfaßt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 50 und 150°C unter den Werten des autogenen Drucks oder höher durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Ammoximationsreaktion in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt wird ausgewählt aus den tertiären Alkoholen oder C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen und C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>-aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis zwischen Lösungsmittel und Carbonylverbindung zwischen 2,5 und 10, bezogen auf das Gewicht, beträgt.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Molverhältnis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Carbonylverbindung zwischen 0,1 und 2 beträgt.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Konzentration des Ammoniaks in dem flüssigen Reaktionsmedium zwischen 0,5 und 15% beträgt.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator aus Titansilicalit oder gemischten Oxiden SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> besteht.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Co-Katalysator amorphes Siliziumdioxid mit einem Oberflächenbereich zwischen 100 und 700 m<sup>2</sup>/g ist.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis Katalysator/Co-Katalysator von 0,5 bis 10 variiert.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator in dem Reaktionsmedium in Form von Kristallen oder Mikrokugeln mit einer Teilchengröße zwischen 5 und 100 Mikrometern dispergiert ist, während der Co-Katalysator in Pulverform oder Mikrokugeln mit ähnlicher Größenverteilung verwendet wird.

- Leerseite -